

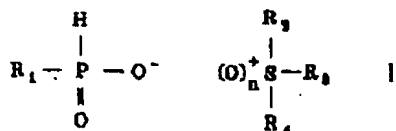
Japanese Patent Laid-Open Publication 59-141557(A)

[Application] Published, August 14, 1984; Filed, January 19, 1984;
Priority: February 1, 1983 France (FR) 83 01727 and October 13, 1983,
France (FR) 83 016499

[Assignee] Rhone- Poulenc

[Composition] A fungicidal organophosphorous derivative salt

[Claim 1] An organophosphorous derivative salt of the formula I:



[where in the formula, R₁ is hydrogen, hydroxyl, lower alkyl containing 1-4 carbon atoms, suitably substituted with halogen atom, hydroxyl, or hydroxylamino; suitably substituted phenyl; or OR₅ in which R₅ is alkyl containing 1-4 carbon atoms; R₂ and R₃ may be the same or different alkyl containing 1-5 carbon atoms or a suitably substituted phenyl; R₂ and R₃ may combine to form-(CH₂)_m-in which m is an integer of 4 or 5; R₄ is alkyl containing 1-18 carbon atoms which is suitably substituted, alkenyl containing 2-18 carbon atoms, or suitably substituted benzyl or phenyl; n is an integer equal to 0 or 1].

EXAMPLE 1 Sulfo(xo)nium's alkylphosphinate salt and phenylphosphinate salt:

Monoethylphosphinic acid (3.8g) and trimethylsulfoxonium iodide (8.8g) were dissolved in water (80ml). To this was added propylene oxide (20ml). Then the medium was heated at 35°C for 3 hours and concentrated at reduced pressure (15-20 mmHg). This gave an oily product which crystallized at room temperature. The crude product was dissolved at 40° in acetonitrile (50ml). The solution was cooled in an acetone-dry ice bath to precipitate the product. The precipitate was filtered and washed with acetonitrile (10ml) and ether (10ml). The product was dried in a vacuum oven.

There was obtained a white hygroscopic solid (4g) melting at 118° C, which correspond to the trimethylsulfoxonium ethylphosphinate salt (Compound No.1).

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—141557

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和59年(1984)8月14日

C 07 C 147/14

2104—4H

A 01 N 31/00

7419—4H

57/20

7144—4H

C 07 C 149/46

2104—4H

C 07 F 9/30

7311—4H

発明の数 5

審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭ 殺菌性有機燐誘導体塩

⑯ 特 願 昭59—7897

⑰ 出 願 昭59(1984)1月19日

優先権主張 ⑱ 1983年2月1日 ⑲ フランス

(FR)⑳ 83 01727

㉑ 1983年10月13日 ㉒ フランス

(FR)㉓ 83 16499

⑳ 発 明 者 ギイ・ラクロワ

フランス国69009リヨン・ラ・

デュシエール・バルモン332エ

フ

㉔ 発 明 者 クロード・アンダン

フランス国69630シャポノ・ド

メヌ・ドウ・ラ・スールス・

ニユメロ2

㉕ 発 明 者 アンドレ・ヴィリセル

フランス国69100ヴィルユルバ

ンヌ・リュ・クレマン・ミシユ

39

㉖ 出 願 人 ローヌ・ブーラン・アグロシミ

フランス国69009-リヨン・ル

ウ・ピエール・ペイゼ14-20

㉗ 代 理 人 弁理士 川口義雄 外1名

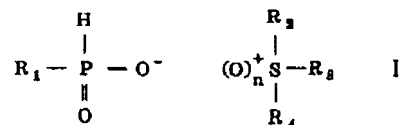
明 細 書

1. 発明の名称

殺菌性有機燐誘導体塩

2. 特許請求の範囲

(1) 式:



〔式中、

R_1 は水素原子、ヒドロキシル基、1～4個の炭素原子を有し、適宜ハロゲン原子、ヒドロキシル基もしくはヒドロキシルアミノ基により置換された低級アルキル基、適宜置換されたフェニル基、または基 OR_5 (ここで R_5 は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を示す)を示し、

R_3 および R_4 は同一であつても異なつてもよく1～5個の炭素原子を有するアルキル

基または適宜置換されたフェニル基を示すことができ、さらに R_3 および R_4 は一緒になつて基 $-(\text{CH}_2)_m-$ を示すこともでき、ここで m は4または5に等しい整数であり、

R_4 は1～18個の炭素原子を有し、適宜置換されたアルキル基、2～18個の炭素原子を有するアルケニル基または適宜置換されたベンジルもしくはフェニル基を示し、

n は0または1に等しい整数である]

を有する有機燐誘導体の塩。

(2) 式Iにおいて、 R_1 が水素原子、ヒドロキシル基、1～4個の炭素原子を有するアルキル基、1～4個の炭素原子を有するアルコキシ基またはフェニル基であり、 R_3 および R_4 がそれぞれ1～4個の炭素原子を有するアルキル基、特にメチルおよびエチル基であり、 R_4 がメチル基または12～18個の炭素原子を有する脂肪アルキル基である特許請求の範囲第1項記載の

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{H}_1 - \text{P} - \text{O}^- \\ | \\ \text{H} \end{array} \quad \text{I} \quad \begin{array}{c} \text{R}_4 \\ | \\ \text{S}^+ - \text{O}^- \\ | \\ \text{R}_3 \end{array}$$

方法に關するものである。

3. 発明の詳細な説明

(8) 活性成分として特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の化合物を含有する医薬用殺真菌性キヤビ／または殺細菌性組成物。

(9) 特許請求の範囲第8項記載の組成物を適用することを特徴とする製剤に対する種物の処理方法

Xは塩素、臭素もしくは沃素原子である]

H_0 は水素原子またはメチル基であり、

1 項記載と同じ意味を有し、

 R_1, R_2, R_3, R_4 は特許請求の範囲第 4
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R}^s - \text{S} - \text{R}^s \\ | \\ \text{H} \end{array} + {}^n\text{O}(\text{O})\text{X}^- + \text{HO} - \text{P}(=\text{O})(\text{H}) - \text{R}^t \xrightarrow{\text{HX}} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{R}^t - \text{P} - \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R}^s - \text{CH} - \text{R}^s \\ | \\ \text{O} \end{array}$$

(5) 反式式：

の範囲第2項または第3項記載の誘導体。

(4) 式(1)において R_1 がエチル基である特許請求

次の範囲第1項記載の誘導体。

R_1 および R_2 がそれぞれ χ を有する χ の χ 系であり、 R_3 の χ 系原素を有する χ の χ 系である。

式(1)において R_1 がプロピル基、1~4個の炭素原子を有するアルキル基または1~4

。防堵作。

○ 2 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 104

「これは0から1に等しい確率である」

$\angle HFE = \angle FDE$ である。

トルケ＝ル基または適宜置換されたベンジルも

たアルキル基、2～18個の炭素原子を有する

R_1 は 1 ~ 18 個の炭素原子を有し適宜置換され

482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1041 1042 1043 1044 1045 1046 1047 1048 1049 1050 1051 1052 1053 1054 1055 1056 1057 1058 1059 1060 1061 1062 1063 1064 1065 1066 1067 1068 1069 1070 1071 1072 1073 1074 1075 1076 1077 1078 1079 1080 1081 1082 1083 1084 1085 1086 1087 1088 1089 1090 1091 1092 1093 1094 1095 1096 1097 1098 1099 1100 1101 1102 1103 1104 1105 1106 1107 1108 1109 1110 1111 1112 1113 1114 1115 1116 1117 1118 1119 1120 1121 1122 1123 1124 1125 1126 1127 1128 1129 1130 1131 1132 1133 1134 1135 1136 1137 1138 1139 1140 1141 1142 1143 1144 1145 1146 1147 1148 1149 1150 1151 1152 1153 1154 1155 1156 1157 1158 1159 1160 1161 1162 1163 1164 1165 1166 1167 1168 1169 1170 1171 1172 1173 1174 1175 1176 1177 1178 1179 1180 1181 1182 1183 1184 1185 1186 1187 1188 1189 1190 1191 1192 1193 1194 1195 1196 1197 1198 1199 1200 1201 1202 1203 1204 1205 1206 1207 1208 1209 1210 1211 1212 1213 1214 1215 1216 1217 1218 1219 1220 1221 1222 1223 1224 1225 1226 1227 1228 1229 1230 1231 1232 1233 1234 1235 1236 1237 1238 1239 1240 1241 1242 1243 1244 1245 1246 1247 1248 1249 1250 1251 1252 1253 1254 1255 1256 1257 1258 1259 1260 1261 1262 1263 1264 1265 1266 1267 1268 1269 1270 1271 1272 1273 1274 1275 1276 1277 1278 1279 1280 1281 1282 1283 1284 1285 1286 1287 1288 1289 1290 1291 1292 1293 1294 1295 1296 1297 1298 1299 1300 1301 1302 1303 1304 1305 1306 1307 1308 1309 1310 1311 1312 1313 1314 1315 1316 1317 1318 1319 1320 1321 1322 1323 1324 1325 1326 1327 1328 1329 1330 1331 1332 1333 1334 1335 1336 1337 1338 1339 1340 1341 1342 1343 1344 1345 1346 1347 1348 1349 1350 1351 1352 1353 1354 1355 1356 1357 1358 1359 1360 1361 1362 1363 1364 1365 1366 1367 1368 1369 1370 1371 1372 1373 1374 1375 1376 1377 1378 1379 1380 1381 1382 1383 1384 1385 1386 1387 1388 1389 1390 1391 1392 1393 1394 1395 1396 1397 1398 1399 1400 1401 1402 1403 14

を形成するとしても、 π で m は k または 5

さらに R^2 及び R^3 は一緒になつて基 $-(CH^3)^m-$

は連貫性喪失されたフエニル基を示すことができ、

1 ~ 5 個の炭素原子を有するアルキル基、また

R^g は $I \cup R^g$ の H^g 上の作用素として、 $\langle T, R^g \rangle$ を T の H^g 上の作用素と見做す。

素原子を有する Γ 中 n を示す) を示し、

へ添まつた仕番OR₈ (として H₈ は 1 ~ 4 個の炭

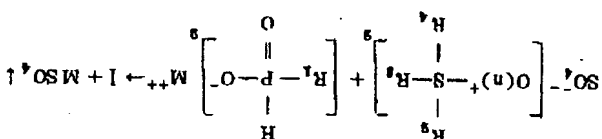
されたる低級アルキル基、適宜置換されたるエニ

ルヲモシテハトモナシキルノ基ニヨリ置換

乃至第 4 項のいずれかに記載の化合物の製造方法。

応させることを特徴とする特許請求の範囲第1項

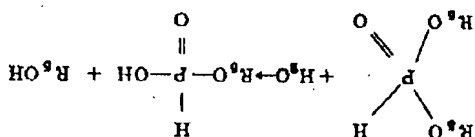
にしかがつてカスツの△もし(は、)の△増と反



(7) アルホ(キ) = γ -ヒドロキシ酸を反応式:

• 5450

にしたがつて製造する特許請求の範囲第 5 項記載



形式をテスツ：

(6) R_1 が基 OR_2 である式 I の化合物に特許スホソ膜

● 席。

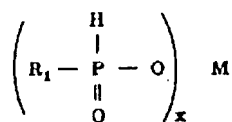
項乃至第4項のいずれかに記載の化合物の製造方

下に行なりとを特徴とする特許請求の範囲第1

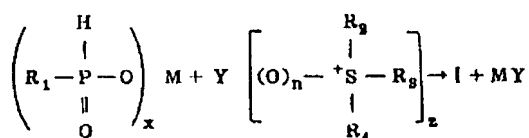
7700 59-141557 (2)

アルキル基または1～4個の炭素原子を有するアルコキシ基であり、 R_2 および R_3 がそれぞれ1～4個の炭素原子を有するアルキル基、特にメチルおよびエチル基であり、 R_4 がメチル基または12～16個の炭素原子を有する鎖状アルキル基である化合物が好適である。

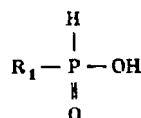
一般式Ⅰの化合物は、式：



の化合物を水性媒体中でスルホニウム塩もしくはスルホキソニウム塩と反応させる反応式：

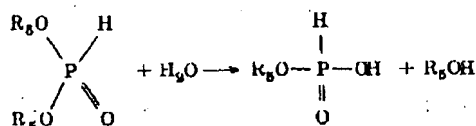


〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および n は式Ⅰに於けると同じ意味を有し、かつ M は水素原子であ



る酸を水性媒体中で水素酸受容体、たとえば酸化アルキレン（たとえば酸化エチレンもしくは酸化プロピレン）の存在下にハロゲン化スルホニウムもしくはハロゲン化スルホキソニウムと反応させることからなっている。

モノ置換された亜磷酸塩の場合（すなわち $R_1 = \text{OR}_5$ の場合）、磷酸エステルは、反応式：



にしたがつて対応のジアルキルホスファイトの加水分解によりその場で製造される。

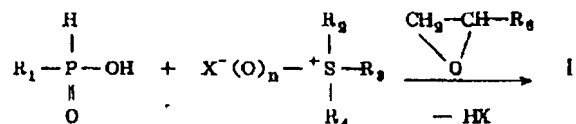
第2の変法は、反応式：

つてその場合 Y はハロゲン原子でありかつ x および z は1に等しく、或いは M はアルカリ土類金属原子であつてその場合 Y は硫酸イオンでありかつ x および z は2に等しい〕

にしたがい製造することができる。

この方法は次の2つの変法に大別され得る：

第1の変法は、反応式：



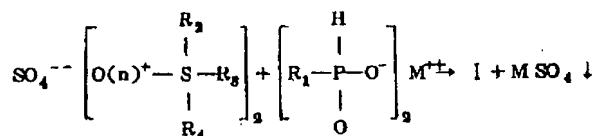
〔式中、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および n は式Ⅰに於けると同じ意味を有し、

R_6 は水素原子またはメチル基であり、

X はハロゲン原子、すなわち塩素、臭素、炭素もしくは弗素である〕

にしたがつて、式：



〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および n は上記の意味を有する〕

にしたがつて、硫酸スルホニウムもしくは硫酸スルホキソニウムを、不溶性硫酸塩を生成する金属 M 、特にたとえばカルシウムもしくはバリウムのようなアルカリ土類金属の置換ホスファイトと反応させることからなっている。不溶性硫酸塩は沈澱し、これを分別し、そして母液を濃縮しかつ必要に応じて精製する。

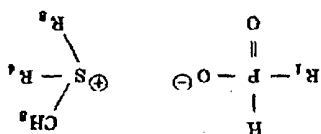
以下の実施例により本発明による化合物の製造、並びにその殺菌特性を示す。これら化合物の構造は60メガヘルツでの核磁気共鳴分光光度法(NMR)により確認した。

生物学的性質を示す実施例において、保護率が

化合物	物理常数	白色、極めて吸湿性の固体
2	C_8H_8	CH_3
12	C_8H_8	CH_3
13	C_9H_8	CH_3
14	C_9H_8	CH_3
15	C_9H_8	CH_3
16	C_9H_8	CH_3
17	C_9H_8	CH_3
18	C_9H_8	CH_3
19	C_9H_8	CH_3
20	C_9H_8	CH_3
33	C_9H_8	C_2H_5
34	$H-O-CH$ CH_3	C_2H_5
35	C_9H_8	C_2H_5

少くとも95%である場合化合物は真面目に對し完全な保護を示したと判定し、また保護率が少くとも80%（ただし95%未満）である場合保護は良好であると判定した。

実施例1： ヌルホ（キノ）＝ラムのアルキルホスフィン酸およびヌルホスフィン酸塩：
ヌルホ（キノ）＝ラム（3.8g）と炭化トリ
メチルヌルホキノ＝ラム（8.8g）と水（8.0
ml）中に溶解した。これに酸化プロピレン（2.0
ml）を加えた。次いで、液体を35℃にて3時間
加熱し、減圧（15-20 mm Hg）下で濃縮した。
これにより、濃縮で結晶化する無色の油状物が得
られた。この粗生成物を40℃にてアセト＝トリ
ン（5.0 ml）中に溶解させた。この溶液をアセト
ンと固体二酸化炭素との溶中で冷却し、生成物を
沈殿させた。この沈殿物を分別し、氷冷アセト
＝トリン（1.0 ml）とエーテル（1.0 ml）とで洗浄
した。生成物を減圧乾燥器において乾燥した。



次の化合物が得られた：

ヌルホ＝ラムとを使用して同じ手順にしたがい、
粗生成物が得られた。

出発物質として適当なホスフィン酸と適当な炭化
キノ＝ラムのヌルホスフィン酸塩（化合物11）
にしたがつて、融点124℃のトリメチルヌルホ
スフィン酸塩として適当なホスフィン酸と炭化ト
リメチルヌルホキノ＝ラムとを用い、同じ手順
に相当する。

特開昭59-141557(4)

ヌルホ＝ラムのエチルホスフィン酸塩（化合物1）に
体（4g）が得られ、これはトリメチルヌルホキ
ン（4g）より118℃で溶解する白色の吸湿性固
体（4g）が得られた。

吸湿性の固体（4g）が得られた。
出発物質として適当な反応物質を用いて同じ手
順にしたがい、次の化合物が製造された：

乾燥させた。
これにより、58℃で溶解する白色かつ極めて
沈殿した生成物を分別し、次いで減圧乾燥器中
で乾燥させた。

実施例3：トリメチルスルホニウムの次亜燐酸

塩(化合物系9)の製造：

硫酸トリメチルスルホニウム(7.5g)と水(20

ml)との溶液を水(60ml)中の次亜燐酸カルシウム(5.12g)水溶液に^(20ml)加え、媒体を攪拌して硫酸カルシウムを沈殿させた。室温にて0.5時間攪拌を続け、その後沈殿を分別した。母液を濃縮し、残留油をアセトニトリル(100ml)中に溶解させ、そして不溶物質を分別した。有機溶液を濃縮し、そして得られた油状物をエーテル(200ml)中で粉砕して結晶を生成させ、これを溶媒中に分散させた。沈殿物を分別し、そして減圧乾燥器中で乾燥させた。

これらの条件下で、115~118℃にて溶解する白色吸湿性固体(6g)が得られた。

出発物質として次亜燐酸カルシウムまたは1-ヒドロキシエチルホスファイトおよび適当なトリアルキルスルホニウム硫酸塩を使用して同じ手順

業の両面に、試験すべき活性成分を含有する水性エマルジョンを噴霧処理した。次の成分から成るエマルジョンを噴霧した：

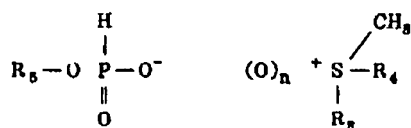
— 試験すべき活性成分(40mg)

— 水(40ml)

— ツイーン80(酸化エチレン/ソルビトールの重縮合物のオレイン酸塩よりなる表面活性剤)(0.02ml)。

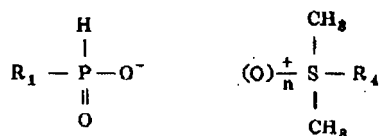
この組成の水性エマルジョンは、試験すべき活性成分を1g/l含有する。試験すべき活性成分の濃度が1g/l未満である噴霧用エマルジョンを得るには、この組成の水性エマルジョンを水で希釈すれば良い。

48時間後、真菌(fungi)胞子の水性懸濁液(約80,000単位/ml)を葉の裏面に噴霧することにより汚染させた。次いで、これらの鉢を相対湿度100%かつ20℃の培養槽に48時間入れた。



化合物系	R ₅	n	R ₃	R ₄	物理常数
4	H	0	CH ₃	CH ₃	M.p. = 125℃
5	H	1	CH ₃	CH ₃	M.p. = 173℃
6	CH ₃	0	CH ₃	CH ₃	油状, n _D ²⁰ = 1.488
7	CH ₃	1	CH ₃	CH ₃	M.p. = 41℃
8	C ₂ H ₅	1	CH ₃	CH ₃	M.p. = 78℃
21	H	0	CH ₃	C ₁₈ H ₃₅	M.p. = 65℃
22	C ₂ H ₅	0	CH ₃	C ₁₈ H ₃₅	M.p. = 80℃
23	H	0	CH ₃	C ₁₈ H ₃₇	M.p. = 65℃
24	C ₂ H ₅	0	CH ₃	C ₁₈ H ₃₇	M.p. = 80℃
25	H	0	CH ₃	C ₁₄ H ₂₉	M.p. = 76℃
26	C ₂ H ₅	0	CH ₃	C ₁₄ H ₂₉	M.p. = 92~93℃
27	H	0	CH ₃	C ₁₆ H ₃₃	M.p. = 80℃
28	C ₂ H ₅	0	CH ₃	C ₁₆ H ₃₃	M.p. = 85℃
36	C ₂ H ₅	0	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₂₅	M.p. = 65℃

にしたがい、次の化合物が得られた：



化合物系	R ₁	n	R ₄	物理常数
10	H	1	CH ₃	M.p. = 165℃
29	H	0	C ₁₂ H ₂₅	M.p. = 50℃
30	H	0	C ₁₆ H ₃₃	M.p. = 80~85℃
31	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{C}- \end{array}$	0	CH ₃	M.p. = 90℃
32	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{C} \end{array}$	1	CH ₃	M.p. = 130℃

実施例4：ブドウ植物におけるブドウベト病の原因となるプラズモパラ・ビチコラ(Plasmopara viticola)に対するin vivo試験(保護(予防)処理)：

鉢植え栽培したブドウ植物(CHARLONNAY 種)の

トラ・イソエタノール」の培養物から得られた胞子（遊走子）の水性懸濁液で汚染させた。

これらトマト植物を温度16-18℃かつ相対湿度100%の室内に48時間入れた。次いで、相対湿度を80%まで低下させた。

汚染の8日後に結果を観察した。結果を真面により侵食された葉領域を観察して、「保護多」すなわち100(1 - $\frac{A_0}{A}$) (ここでAは問題とする植物の真面により侵食された面積であり、A₀は未知数のコンローラの植物の真面により侵食された面積である)として評価した。前記実施例におけると同様、結果を完全保護または良好な保護として下記に示す。

これら条件下において、18/2の用量で化合物Aおよび10は完全な保護を与えることが判明した。

これら条件下において、18/1の投与量で化合物No.2は完全な保護を与え、かつ化合物No.6、9および12は良好な保護を与えることが判明した。

実施例 7: 立枯れ病の原因となるフイチャム・バリアナム (*Pythium de Baryanum*) および炭カビ病の原因となるボトリチス・シネレフ (*Botrytis cinerea*) に対する *in vitro* 試験:

試験すべき化合物のアセトン溶液 (1%濃度) を、無菌培地を含有する試験管中にその融点より高い温度 (70℃) で導入した。混合後、化合物を含有する培地を無菌条件下でペトリ皿 (10cm) 中に入れた。種々の量の活性成分を含有する一連のペトリ皿をこのようにして調製した。24時間後、これらのペトリ皿の中心へ試験すべき真菌 (*Pythium*) の菌糸培養物 (直径9mm) を付着させ、または胞子懸濁液 (*Botrytis*) の1滴を載

汚染の9日後に、植物を検査した。

これら条件下で次のことが観察された:

18/2の用量にて化合物系3、25、31および34は完全な保護を与え、また化合物系10、17および28は良好な保護を与える;
0.338/2の用量にて化合物系1、19、21および30は完全な保護を与え、かつ化合物系2、9、18、26および27は良好な保護を与える。

実施例 8: トマト炭カビ病の原因となるフイチャム・イソエタノール (*Phytophthora infestans*) に対する *in vivo* 試験:

温室内で栽培した60-75日令のトマト植物 (Marmande 種) に、実施例3に示したように調製された種々の濃度で試験すべき活性成分を含有する水性エマルジョンを噴霧して処理した。

48時間後、これら処理植物に対し、ヒヨコ豆粉に基づく培地上で20日間培養した「フイチャム・イソエタノール」 (大葉うどんこ病) に対するエリシソエ・アラミ (= *Erysiphe graminis*) に対する *in vivo* 試験:

試験すべき活性成分を含まず下記組成を有する水性エマルジョンを微細粉末化によって調製した:

1 試験すべき活性成分 40 mg
1 ツーソ B0 (酸化エチレン/ジメチル炭酸化合物のオレフィン酸塩よりなる界面活性剤) 0.4 mg
1 水 40 ml

所望の濃度とした。

ピートと火山灰との混合物中に蒔いた鉢植えの大麦を、背丈10cmの段階で下記に示す濃度の水性エマルジョンを噴霧して処理した。この処理を2回反復した。48時間後、大麦植物に細菌植物から調製したエリシソエ・アラミニスの胞子を蒔きつけた。

汚染の10日後に結果を観察した。

せて接種した。

次いで、化合物を含まない培地（コントロール）における真菌の成長速度と、前記の投与量を含む培地における真菌の成長速度とを比較した。真菌の成長速度は集落の直径を測定して評価した。

これら条件下にて、0.1 g/l の用量で化合物 No. 4 は *Pythium* の成長を完全に阻止したのに対し、化合物 No. 2、3、9、12、13、14、15、16、18、19、20、21、23、24、25、26、27、28、29 および 30 は良好な抑制を示した。さらに、同じ用量にて化合物 No. 3 および 6 は *Botrytis cinerea* に対し良好な抑制を示した。

実施例 8： 穀類の褐色さび病の原因となるプラニア・レコンジタ (*Puccinia recondita*) に対する in vivo 試験：

温室内で栽培しかつ約 10 cm の背丈に達した小麦植物 (TALENT 種) に対して、実施例 3 に示したように調製されかつ本発明による化合物の種

— 0.1 g/l の用量にて、化合物 No. 18、19、20 および 27 は完全な保護を与えた。

細菌に対する in vitro 試験：

寒天培地 (20 ml) を熱時に直径 9 mm の一連のペトリ皿に置き、次いでこの培地を冷却させた。実験の条件下で細菌の成長に対し不活性である有機溶媒もしくは水性溶媒中に試験すべき物質を 1 % 濃度で含む溶液を、定量ピペットを用いて同時に各ペトリ皿に注入した。

24 時間後、ペトリ皿の内容物に特定の細菌を接種し、次いで 22°C ± 2°C の部屋内で観察した。

これら植物を接種の 3 日後に、抑制剤（試験すべき物質）を含有しないコントロールと細菌集落の成長を肉眼比較することにより検査した。

これら条件下で、次のことが観察された：

— エルウイニア・アミロボラ (*Erwinia amylovora*, INRA: CNBP 1430) に対し、

30 mg/l の用量における化合物 No. 11、12、

種な濃度を含有する水性エマルジョンを噴霧処理した。

48 時間後、処理植物に対し、既に汚染された植物から調製した約 80,000 孢子/ml を含有する *Puccinia recondita* の孢子の水性懸濁物を汚染させた。

これら小麦植物を温度約 20°C かつ相対湿度 100 % の室内に 48 時間入れた。次いで、相対湿度を 60 % まで低下させた。汚染後 15 日目に植物の状態を検査し、保護率を実施例 3 に記載した方法で決定した。

これら条件下において、次のことが観察された：

— 1 g/l の用量にて、化合物 No. 13、14 および 30 は完全な保護を与え、かつ化合物 No. 15、17、23、31 および 34 は良好な保護を与えた。

— 0.3 g/l の用量にて、化合物 No. 16、24、26、28 および 29 は良好な抑制を示した。

15、16、19、22、23、24 および 27 並びに、

10 mg/l の用量における化合物 No. 13、

14 および 21 は細菌の成長を完全に阻止し、

— キサントモナス・オリゼ (*Xanthomonas oryzae*, INRA: CNBP 1951) に対し、

30 mg/l の用量の化合物 No. 27

10 mg/l の用量の化合物 No. 22、

3 mg/l の用量の化合物 No. 13、14、16、

17、18、21、24、25、26 および 28 並びに、

1 mg/l の用量における化合物 No. 11、12、

15、19 および 23 は細菌の成長を完全に阻止し、さらに、

— コリネバクテリウム・ミシガネンシス (*Corynebacterium michiganense*, INRA: CNBP 2108) に対し、

10 mg/l の用量の化合物 No. 11、12、19

最後に、これらは作物に対し良好な選択性を有する。

これらは $0.05 \sim 5 \text{ kg/h.a.}$ 、好ましくは $0.1 \sim 2 \text{ kg/h.a.}$ の用量にて有効に施される。

実際に使用するに際し、本発明による化合物は単独ではめつたに使用されない。大抵の場合、これは組成物の1部を構成する。真菌性病に対し植物を保護するのに使用し得るこれらの組成物は、たとえ上記したような本発明による化合物を活性成分として、農薬上許容し得る固体系もしくは液体成分として、農薬上許容し得る表面活性剤と

のキヤリヤおよび必要に応じて表面活性剤と組合せて含有する。特に、慣用の不活性キヤリヤおよび慣用の表面活性剤を使用することができ、さらに、これらの組成物は全ゆる種類の他の成分、たとえば保護コロイド、粘着剤、増粘剤、チキソトロピー剤、浸透剤、安定剤、金属調整剤など、並びに殺虫特性（特に殺昆虫剤または殺菌剤）、植物成長を促進する性質（特に肥料）または植物

範囲の極めて広範囲で活性化する割合にて含有することができ。

上記したように、本発明による化合物は一般にキヤリヤおよび必要に応じて表面活性剤と組合せて使用される。

本明細書において、「キヤリヤ」という用語は植物、種子または土壌への適用を促進させるため活性成分と組合せる有機もしくは無機の天然もしくは合成物質を意味する。したがって、このキヤリヤは一般に不活性であり、農薬上等に処置する植物に対し許容し得るものでなければならぬ。

キヤリヤは固体（粘土、天然もしくは合成堆肥、シリカ、樹脂、ワックス、固体肥料など）または液体（水、アルコール、グリソ、石油成分、芳香族もしくはパラフィン系炭化水素、コロイド炭化水素、炭化ガスなど）とすることができる。

表面活性剤はイオン性もしくは非イオン性の乳化剤、分散剤または湿潤剤とすることができ。

および27、

3 g/l の用量の化合物 No. 13、14、15、16、17、18、21、22、23、24 および 26

並びに

1 g/l の用量における化合物 No. 25 および 28 は細菌の成長を完全に阻止した。

上記実施例は、明かした各種の真菌類、特に

たとえば *Plasmopora viticola*、*Phytophthora*

および *Pythium* のような菌類、またはたとえ

Erysiphe sp. (ベトリ) もしくは *botrytis* の

ようなフ子菌、またはたとえ *Puccinia recondita*

のような担子菌、またはたとえ *Piricularia*

oryzae のような不完全菌に対し、本発明による

化合物を含む組成物は顕著な殺菌特性を有してい

る。主要な農業細菌、たとえばエムグレイ型、

Xanthomonas 型およびその他の *Corynebacterium*

sp. に対しても本発明による化合物は優秀な殺菌

作用を有する。

成長を調節する性質を有するその他の任意の公知活

性成分をも含有することができ、より一般的に

は、本発明による化合物は、通常の配合技術に依

じて任意の固体系もしくは液体の添加物と組合せて

使用することもできる。

殺（菌）剤としての本発明による化合物の使用量は、特に真菌の侵食程度および気候条件に依

りて広範囲に変化することができ。

一般に、 $0.5 \sim 5,000 \text{ ppm}$ の活性成分を含有する組成物が適しており、これらの数値は既製 (ready-to-use) 組成物につき示したものである。「ppm」は「部/百万部」を意味する。 $0.5 \sim 5,000 \text{ ppm}$ の範囲は $5 \times 10^{-3} \%$ から 0.5% (重量%) の範囲に

相当する。

貯蔵および輸送には、特に有利には $0.5 \sim 95$

重量%の活性物質を含有する組成物が適する。

したがって、農業用途の本発明による組成物は、

本発明による活性成分を $5 \times 10^{-3} \sim 95$ 重量%

挙げうる例はポリアクリル酸塩、リグノスルホン酸塩、フェニルスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、酸化エチレンと脂肪族アルコール、脂肪族もしくは脂肪族アミンとの重縮合物、置換フェノール（特にアルキルフェノールもしくはアリールフェノール）、スルホコハク酸エステル塩、タウリン誘導体（特にアルキルタウレート）並びに酸化エチレンとアルコールもしくはフェノールとの重縮合物の磷酸エステルである。活性成分および／または不活性キャリアが水不溶性でかつ使用するべき媒体が水であれば、少なくとも1種の表面活性剤の存在が一般に必須である。

したがって、使用に際し、式Ⅰの化合物は一般に組成物の形態であり、本発明によるこれら組成物はかなり広範な種類の固体もしくは液体の形態である。

固体組成物の形態としては、散布用粉末または振りかけ粉末（式Ⅰの化合物を100%の範囲まで

含有し得る）および粒剤、特に押出し、圧縮、粒状キャリアの含浸、または粉末からの粒剤の生成により得られるもの（これら粒剤における式Ⅰの化合物の含量は前者の場合1～80%である）をあげることができる。

液体組成物または使用に際し液体組成物に構成し得る組成物の形態としては、溶液特に水溶性濃厚物、乳化性濃厚物、エマルジョン、懸濁濃厚物、エアロゾル、水和性粉末（または噴霧用粉末）およびペーストを挙げることができる。

大抵の場合、乳化性もしくは可溶性濃厚物は10～80%の活性成分からなり、既製のエマルジョンもしくは溶液は0.01～20%の活性成分を含有する。溶剤の他、必要に応じ乳化性濃厚物は2～20%の適当な添加物、たとえば安定化剤、表面活性剤、浸透剤、腐食防止剤、染料および粘着剤を含有することができる。幾つかの濃厚物の組成物を例として以下に示す：

活性成分	400g/l
アルカリ金属ドデシルベンゼンスルホン酸塩	24g/l
10:1酸化エチレン/ノニルフェノール縮合物	16g/l
シクロヘキサノン	200g/l
芳香族溶媒	残量
計	1 l

乳化性濃厚物の他の組成物は次の成分を使用する：

活性成分	250g
エポキシ化植物油	25g
アルキルアリールスルホン酸塩と脂肪族アルコールのポリグリコールエーテルとの混合物	100g
ジメチルホルムアミド	50g
キシレン	575g

これら濃厚物を水で希釈すれば、特に薬に施すのに適した所望濃度のエマルジョンを得ることができる。

さらに噴霧により施される懸濁濃厚物は、沈

降物を形成しない安定な液体生成物を得るよう製造することができ、これらは一般に10～75%の活性成分と0.5～15%の表面活性剤と0.1～10%のチキソトロップ剤と0～10%の適当な添加物、たとえば消泡剤、腐食防止剤、安定剤、浸透剤および粘着剤ならびにキャリアとしての水もしくは有機液を含有し、これらキャリアには活性成分が難溶性もしくは不溶性である。沈降を防止するのに役立つまたは水に対する凍結防止剤として作用させるため、或る種の固体状有機物質もしくは無機塩をキャリア中に溶解させることができる。

水和性粉末（または噴霧用粉末）は、一般に20～95%の活性成分を含有するように調製され、これらは一般に固体キャリアの他に0～5%の湿潤剤と3～10%の分散剤と必要に応じ0～10%の1種もしくはそれ以上の安定化剤及び／または他の添加物、たとえば浸透剤、粘着剤、固化防止

は0.5～25%の活性成分と0～10%の添加物、たとえば安定化剤、徐放性改質剤、結合剤および溶剤を含有する。

粒剤の組成物の例は次の成分を使用する：

活 性 成 分	50%
エピクロルヒドリン	2.5%
セチルポリグリコールエーテル	2.5%
ポリエチレングリコール	35%
カオリン（粒径：0.3～0.8 μ ）	910%

この特定例において、活性成分をエピクロルヒドリンと混合し、そして混合物を60%のアセトンにより溶解させ、次いでポリエチレングリコールとセチルポリグリコールエーテルとを加える。カオリンを得られた溶液で濡らし、次いでアセトンを減圧下で蒸発させる。この種類の微粒剤は、土壤中の真菌類を撲滅するのに有利に使用される。

さらに、式Ⅰの化合物は、散布用粉末として使用することができる。また、活性成分（50%）

とタルク（950%）とからなる組成物を使用することもでき、さらに活性成分（20%）と微細シリカ（10%）とタルク（970%）とからなる組成物も使用することができ、これらの成分を混合し、粉砕しそして混合物を散布によつて施す。

出願人 ローエーブ・ラン・アグロ
代理人 森田士川 口 義 雄
代理人 森田士 今 村 元

